

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-149915

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl.

C23C 4/18

C23C 4/08

C23C 4/10

F01D 5/28

F02C 7/00

(21)Application number : 2003-315995

(71)Applicant : KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
ADVANCED MATERIALS PROCESSING INST  
KINKI JAPAN

(22)Date of filing : 08.09.2003

(72)Inventor : MORITSUGU MASAHIKO  
OTSUKA HIROMASA  
TAKAHASHI KOJI  
OHARA MINORU  
MEGA MASAHIKO  
TORIGOE TAJI  
OMORI AKIRA  
SHIRASAWA HIDENORI  
SHU NOBU

(30)Priority

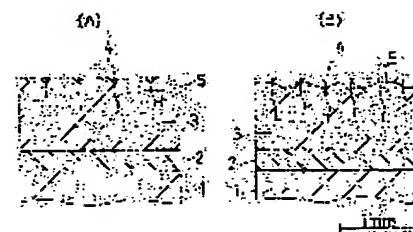
Priority number : 2002261678 Priority date : 06.09.2002 Priority country : JP

## (54) HEAT-SHIELDING CERAMIC COATING PARTS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shielding ceramic coating parts which is for use in such equipment as an electricity-generating gas turbine utilized in the region of elevated temperatures and which has an extremely excellent thermal-shock resistance and is manufactured easily.

SOLUTION: The heat-shielding ceramic coating parts comprises a metal substrate 1, an undercoat flame spray coating film 2 which is formed of an alloy of MCrAlY (M is Co or Ni) on the surface of the substrate 1 and a heat-shielding ceramic flame spray coating film 3 which is formed of ZrO<sub>2</sub> as a main body on the film 2. The heat-shielding ceramic coating film 3 has a large number of vertical cracks 5 towards the thickness direction from the surface and the average depth of the vertical cracks 5 is made to be in the range of 30-80 % of the thickness of the heat-shielding ceramic flame spray coating film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149915

(P2004-149915A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 23 C 4/18

C 23 C 4/18

3 G 0 0 2

C 23 C 4/08

C 23 C 4/08

4 K 0 3 1

C 23 C 4/10

C 23 C 4/10

F 0 1 D 5/28

F 0 1 D 5/28

F 0 2 C 7/00

F 0 2 C 7/00

D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-315995 (P2003-315995)  
 (22) 出願日 平成15年9月8日 (2003.9.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-261678 (P2002-261678)  
 (32) 優先日 平成14年9月6日 (2002.9.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000156938  
 関西電力株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号  
 (71) 出願人 000006208  
 三菱重工業株式会社  
 東京都港区港南二丁目16番5号  
 (71) 出願人 596132721  
 財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所  
 兵庫県尼崎市道意町7丁目1番8  
 (74) 代理人 100069578  
 弁理士 藤川 忠司  
 (72) 発明者 森継 正彦  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 関西電力株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱遮蔽セラミックコーティング部品とその製造方法

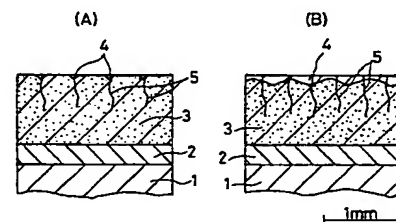
(57) 【要約】

【課題】 発電用ガスタービン等の高温域で使用される機器に用いる熱遮蔽セラミックコーティング部品として、極めて優れた耐熱衝撃性を備え、製造容易なものを提供する。

【解決手段】 金属基材1の表面にMCrAlY (MはCo又はNi) 合金からなる下地溶射皮膜2を介してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜3が形成され、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3に表面から厚み方向へ向かう多数の縦割れ5を有し、縦割れ5の平均深さが熱遮蔽セラミック溶射皮膜厚の30~80%の範囲にある。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

金属基材の表面にMCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜を介して $\text{ZrO}_2$ を主体とする熱遮断セラミック溶射皮膜が形成され、この熱遮断セラミック溶射皮膜に表面から厚み方向へ向かう多数の縦割れを有し、これら縦割れの平均深さが当該溶射皮膜厚の30～80%の範囲にあることを特徴とする熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項2】

前記熱遮断セラミック溶射皮膜の縦割れが1～5本/mmの密度で存在する請求項1記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項3】

前記熱遮断セラミック溶射皮膜の表層部がガラス層を構成する請求項1又は2に記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項4】

前記ガラス層の平均厚みが熱遮断セラミック溶射皮膜の厚みの2～80%の範囲にある請求項3に記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項5】

MCrAlY合金からなる下地溶射皮膜の厚みが10～500 $\mu\text{m}$ 、熱遮断セラミック溶射皮膜の厚みが1.0～5000 $\mu\text{m}$ である請求項1～4のいずれかに記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項6】

前記熱遮断セラミック溶射皮膜の平均表面粗さ $R_a$ が7.5 $\mu\text{m}$ 以下である請求項1～5のいずれかに記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項7】

前記金属基材が発電用ガスタービンにおけるガス接触部位である請求項1～6のいずれかに記載の熱遮断セラミックコーティング部品。

## 【請求項8】

金属基材の表面に、MCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜と、 $\text{ZrO}_2$ を主体とする熱遮断セラミック溶射皮膜とを、順次プラズマ溶射によって形成したのち、該熱遮断セラミック溶射皮膜の表面にレーザビームを、パワー密度40～200W/mm<sup>2</sup>、エネルギー密度2～5J/mm<sup>2</sup>の範囲で、且つパワー密度とエネルギー密度の積が180W/mm<sup>2</sup>・J/mm<sup>2</sup>以上となる条件で照射することにより、該熱遮断セラミック溶射皮膜に請求項1記載の縦割れを形成することを特徴とする熱遮断セラミックコーティング部品の製造方法。

## 【請求項9】

前記レーザビームをトップフラット型で照射するようにしてなる請求項8記載の熱遮断セラミックコーティング部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発電用ガスタービン等の高温域で使用される機器に用いる熱遮断セラミックコーティング部品と、その製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ガスタービンの翼や燃焼筒等の高温域で使用される耐熱部品として、Ni基耐熱合金基材の表面に、MCrAlY（MはCo又はNi）等の耐高温酸化性・耐高温腐食性に優れた下地溶射皮膜を介して、熱遮断セラミック溶射皮膜を形成したものが汎用されている。一般的に、このセラミック溶射皮膜は、 $\text{ZrO}_2$ に $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等を加えて安定化させたものであり、プラズマ溶射によって数百 $\mu\text{m}$ 程度の厚みに形成されるのが普通である。

## 【0003】

しかるに、上記のような熱遮蔽セラミック溶射皮膜を設けた耐熱部品においても、熱衝撃（加熱－冷却の熱サイクル）の反復により、該セラミック溶射皮膜と下地溶射皮膜との間に界面剥離が発生し易く、苛酷な使用条件では充分な高温耐久性が得られないという問題があった。特にガスタービンの場合、発電効率の向上のために稼働温度をより高くする傾向にあり、これに伴って各部品の高温度耐久性を改善して長寿命化を図ることが強く要望されている。なお、基材への熱影響を緩和するためにセラミック溶射皮膜の厚みを増加させた場合は、熱衝撃による内部応力が増大するため、上記の界面剥離はより発生し易くなる。

## 【0004】

そこで、上記要望に対処する手段として、近年、熱遮蔽セラミック溶射皮膜に厚み方向の割れ（縦割れ）による柱状組織を形成することが提案されている。これは、前記の界面剥離を生じる主因がセラミック溶射皮膜と下地溶射皮膜及び耐熱合金基材との線膨張率の違い（線膨張率：安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  溶射層  $10 \sim 11 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、Ni基耐熱合金及びMCrAlY合金  $16 \times 10^{-6}/\text{K}$ ）にあることから、予めセラミック溶射皮膜側に割れを形成しておき、この割れによって熱サイクルに伴う膨張・収縮の差を吸収させるというものである。

## 【0005】

しかして、従来の提案に係る熱遮蔽セラミック溶射皮膜の前記柱状組織の形成方法としては、電子ビームによる蒸着と酸素イオン照射によって安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層を成膜する方法（特許文献1）、プラズマ溶射にて成膜した安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層の表面に後処理としてパルスレーザを局部的に照射する方法（特許文献2）、プラズマ溶射にて安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層を形成する際の溶射条件の制御によって溶射単層（1パス）毎に割れを生じさせてゆく方法（特許文献3）等がある。

【特許文献1】特開平9-67632号公報

【特許文献2】特開平9-327779号公報

【特許文献3】特許第2710075号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、前記の電子ビームによる蒸着と酸素イオン照射にて成膜する方法は、高コストになると共に、成膜速度が遅いために非効率である上、処理雰囲気調整等で膜厚を $800\mu\text{m}$ 以上にすることが困難であるという難点があった。また前記の成膜後にパルスレーザの局部的照射を行う方法では、形成される割れが安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層の厚み全体に及んでいるため、この割れを通して下地溶射皮膜まで直接に腐食性高温雰囲気の影響を受けることになり、安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層本来の熱遮蔽機能が充分に発揮されず、基材の熱劣化を生じ易くなるという欠点があった。更にプラズマ溶射時の条件を制御する方法では、一回の溶射毎に温度を変える等で煩雑な制御操作が必要になるという欠点があると共に、形成する割れを基材側から安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層の厚みの途中までに設定しているが、安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層と下地溶射皮膜との密着性に劣る上、使用中に割れが拡大して安定化区 $\gamma$ - $\text{O}_2$  層を貫通する割れに発展し易く、これによって前記同様に下地溶射皮膜まで直接に腐食性高温雰囲気の影響を受けるという問題があった。

## 【0007】

本発明は、上述の事情に鑑みて、発電用ガスタービン等の高温域で使用される機器に用いる熱遮蔽セラミックコーティング部品として、極めて優れた耐熱衝撃性を備え、且つ製造容易なものを提供することを目的としている。

## 【0008】

上記目的を達成するために、請求項1の発明に係る熱遮蔽セラミックコーティング部品は、金属基材の表面にMCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜を介して $\gamma$ - $\text{O}_2$  を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜が形成され、この熱遮蔽セラミック

10

20

30

40

50

溶射皮膜に表面から厚み方向へ向かう多数の縦割れを有し、これら縦割れの平均深さが当該溶射皮膜厚の30～80%の範囲にあることを特徴とするものである。

【0009】

また、この請求項1の発明に係る熱遮蔽セラミックコーティング部品の好適態様として、請求項2の発明では前記熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れが1～5本/mmの密度で存在する構成、請求項3の発明では前記熱遮蔽セラミック溶射皮膜の表層部がガラス層をなす構成、請求項4の発明では前記ガラス層の平均厚みが熱遮蔽セラミック溶射皮膜の厚みの2～80%の範囲にある構成、請求項5の発明ではMCrAlY合金からなる下地溶射皮膜の厚みが10～500 $\mu$ m、熱遮蔽セラミック溶射皮膜の厚みが10～5000 $\mu$ mである構成、請求項6の発明では前記熱遮蔽セラミック溶射皮膜の平均表面粗さR<sub>a</sub>が7.5 $\mu$ m以下である構成、請求項7の発明では前記金属基材が発電用ガスタービンにおけるガス接触部位である構成、をそれぞれ採用している。

【0010】

一方、請求項8の発明に係る熱遮蔽セラミックコーティング部品の製造方法は、金属基材の表面に、MCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜と、 $\text{ZrO}_2$ を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜とを、順次プラズマ溶射によって形成したのち、該熱遮蔽セラミック溶射皮膜の表面にレーザビームを、パワー密度40～200W/mm<sup>2</sup>、エネルギー密度2～5J/mm<sup>2</sup>の範囲で、且つパワー密度とエネルギー密度の積が180W/mm<sup>2</sup>・J/mm<sup>2</sup>以上となる条件で照射することにより、該熱遮蔽セラミック溶射皮膜に請求項1記載の縦割れを形成することを特徴としている。また、請求項9の発明は、前記請求項8の熱遮蔽セラミックコーティング部品の製造方法において、前記レーザビームをトップフラット型で照射する構成としている。

【発明の効果】

【0011】

請求項1の発明によれば、発電用ガスタービン等の高温域で使用される機器に用いる熱遮蔽セラミックコーティング部品として、表面にMCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜を介して $\text{ZrO}_2$ を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜が形成され、この熱遮蔽セラミック溶射皮膜に、表面から厚み方向へ特定深さに達する多数の縦割れを有することから、使用中の熱衝撃による熱遮蔽セラミック溶射皮膜の界面剥離を生じにくいものが提供される。また、このコーティング部品は、表層部が密化することにより、腐食性高温雰囲気の影響が下地に及びにくくなり、高温耐久性、耐高温腐食性、耐高温酸化性等の熱的性能、耐エロージョン特性等に優れて長寿命である上、製造容易で低コスト化を実現できる。

【0012】

請求項2の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れが特定密度で存在することから、耐熱衝撃性がより向上するという利点がある。

【0013】

請求項3の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、熱遮蔽セラミック溶射皮膜の表層部がガラス層を構成することから、その製造において該縦割れを確実に形成できるという利点がある。

【0014】

請求項4の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、ガラス層の平均厚みが特定範囲にあることから、その製造において該縦割れを確実に形成できることに加え、熱遮蔽セラミック溶射皮膜による熱遮蔽作用を十分に確保できるという利点がある。

【0015】

請求項5の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、下地溶射皮膜及び熱遮蔽セラミック溶射皮膜が特定の厚み範囲にあることから、少ない材料コストで充分な耐熱衝撃性を備えるものが提供される。

## 【0016】

請求項6の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、熱遮蔽セラミック溶射皮膜の表面粗さが特定値以下であることから、発電用ガスタービンにおけるガス接触部位のように、その表面に高速で飛翔する固形粒子が衝突する使用条件下での皮膜表面の耐摩耗性に優れており、このような使用条件で用いる部品としての耐久性がより向上するという利点がある。

## 【0017】

請求項7の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品において、前記金属基材が発電用ガスタービンにおけるガス接触部位であることから、用途的に前記各請求項の発明による作用効果が最も活かされるものとなる。

## 【0018】

請求項8の発明に係る製造方法によれば、金属基材の表面に前記下地溶射皮膜と熱遮蔽セラミック溶射皮膜とを順次フラズマ溶射によって形成したのち、該熱遮蔽セラミック溶射皮膜の表面にレーザービームを特定のパワー密度及びエネルギー密度で照射する後処理を施すことから、前記の熱的性能に優れて長寿命な熱遮蔽セラミックコーティング部品を容易に且つ確実に製造できる。

## 【0019】

請求項9の発明によれば、上記の熱遮蔽セラミックコーティング部品の製造方法において、後処理のレーザービームをトップフラット型で照射することから、皮膜性状を均質化できると共に処理能率が向上することに加え、被処理表面が曲面状であって安定した処理条件を確保できるという利点がある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

図1は本発明に係る熱遮蔽セラミックコーティング部品の表層部の断面組織を模式的に示しており、(A)は後述する熱衝撃試験での皮膜面積50%剥離までのサイクル数9の評価が得られた断面組織、(B)は同サイクル数18の評価が得られた断面組織である。

## 【0021】

図1(A)、(B)において、1は金属基材、2は該金属基材1上に設けられたMCrAlY(MはCo又はNi)合金からなる下地溶射皮膜、3は該下地溶射皮膜2上に設けられた $\text{ZrO}_2$ を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜であり、この熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の表層部には溶融で密化したガラス層4を有すると共に、該セラミック溶射皮膜3の表面から厚み方向へ向かう多数の縦割れ5が形成されている。しかして、これら縦割れ5は、下地溶射皮膜2との界面まで達しない深さになっている。

## 【0022】

このような熱遮蔽セラミックコーティング部品では、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3が縦割れ5による柱状組織を有するため、発電用ガスタービン等の部品として使用中に熱衝撃を受けた際、該セラミック溶射皮膜3と下地溶射皮膜2及び金属基材1との線膨張率の違いによる伸縮の差があっても、内部応力が該柱状組織を構成する縦割れ5の部分で吸収緩和されることに加え、縦割れ5は下地溶射皮膜2に達していないために、下地溶射皮膜2とセラミック溶射皮膜3との密着性がよいため、両溶射皮膜2、3間の界面剥離が効果的に抑えられる上、セラミック溶射皮膜3の表面側からの縦割れ5は深さ方向へは拡大しにくく、該セラミック溶射皮膜3全体を貫通する割れに発展しないため、下地溶射皮膜2が縦割れ5を通して直接に腐食性高温雰囲気の影響を受けることはなく、もって苛刻な使用条件でも極めて優れた高温耐久性が得られる。

## 【0023】

しかして、本発明の熱遮蔽セラミックコーティング部品では、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3に形成する縦割れ5の全てを一定の深さに揃えることは技術的に困難であることから、これら縦割れ5の平均深さが当該溶射皮膜厚の30～80%の深さ範囲にあるものとし、且つ縦割れ5の密度を1～5本/mmとする。すなわち、前記縦割れ5の平均

10

20

30

40

50

深さが該溶射皮膜厚の80%を下回る場合は、これら縦割れ5 による内部応力の吸収緩和が不十分になり、逆に該平均深さが該溶射皮膜厚の80%を上回る場合は、下地溶射皮膜2が縦割れ5 を通して直接に腐食性高温雰囲気の影響を受け易くなり、共に高温耐久性が悪化することになる。一方、縦割れ5 の密度については、1本/mm未満では内部応力の吸収緩和が不十分になり、また5本/mmを越えるものは、内部応力の緩和効果はあるが、実使用環境での熱衝撃に伴う皮膜表面の部分剥離が生じ易くなる。

#### 【0024】

本発明の熱遮蔽セラミックコーティング部品におけるMCrAlY合金からなる下地溶射皮膜2の厚みは、該部品の種類によって最適値が異なるが、一般的には10～500μmの範囲が好ましく、薄過ぎでは耐高温酸化性及び耐高温腐食性が不十分となり、厚過ぎてもより以上の効果は望みず不経済である。また、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の厚みは、やはり該部品の種類によって最適値が異なるが、一般的には10～5000μmの範囲が好適であり、薄過ぎでは耐熱衝撃性が不十分となり、厚過ぎても熱衝撃による内部応力の増大によって耐熱衝撃性が却って悪化することになる。なお、溶射条件によって異なるが、溶射粒子の径は概して50μm前後であり、一回の溶射(1パス)で成膜される単層の厚みは30μm内外であるため、それ以上の厚みの下地溶射皮膜2及び熱遮蔽セラミック溶射皮膜3は所要の厚さになるまで溶射を重ねることになる。

#### 【0025】

ここで、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3のセラミック材料としては、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 等を加えて安定化させた $ZrO_2$ が好適に使用される。また金属基材1としては、インコネル等のNi基耐熱合金が好適である。

#### 【0026】

該セラミック溶射皮膜3の表層部のガラス層4に関しては、後述する縦割れ5 を形成するためのレーザ後処理において、ガラス層4の形成が縦割れ5 の生成及び皮膜の表面性状に大きく関与することが判明している。このようなガラス層4は、レーザ後処理におけるパワー密度及びエネルギー密度の増加に伴って厚みを増す一般的傾向が認められるが、その平均厚さが熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の厚みの2～30%の範囲とするのがよい。すなわち、このガラス層4が薄過ぎでは、縦割れ5 が生成しにくくなる。また逆にガラス層4が厚過ぎでは、レーザ後処理において溶射皮膜3の剥離を生じ易くなると共に、皮膜表面が波状を呈すること起因して耐摩耗性を劣化させることになる。

#### 【0027】

上記の耐摩耗性は、発電用ガスタービンにおけるガス接触部位のように、その表面に高速で飛翔する固形粒子が衝突する使用条件下での皮膜強度を意味する。すなわち、発電用ガスタービンにおけるタービンの動翼や静翼、ケーシングの内周部等のガス接触部では、狭い流通間隙を高温高压のガスが高速で通過するため、ガス中に付随している煤や塵等の多量の固形微粒子が接触部表面に継続的に衝突・擦過することになり、これによって接触部表面が削り取られて摩耗し易い。従って、このようなガス接触部に用いる部品として優れた耐久性を確保するには、熱遮蔽セラミックコーティングによって耐熱衝撃性を高めることに加え、該コーティング層の耐摩耗性を向上させることが極めて重要となる。

#### 【0028】

しかして、良好な耐摩耗性を得る上で、熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の平均表面粗さ( $Ra$ )を7.5μm以下に設定することが好ましい。すなわち、この平均表面粗さ( $Ra$ )が7.5μmを越えると、高速で飛翔する固形粒子が衝突する使用条件下では皮膜の摩耗が著しくなり、このような条件下で使用する熱遮蔽セラミックコーティング部品としての耐久性が不十分となる。皮膜の表面性状は溶射粉末の種類、粒度、供給量、溶射時の電流、電圧、ガスの種類、流量、溶射ガンの移動速度の他、レーザ後処理時のレーザ出力、処理速度等によって変化するので、皮膜の製造に当たっては前述の耐熱衝撃性と共に表面粗さを適正に保つように全体のプロセス条件を制御する必要がある。なお、この平均表面粗さ( $Ra$ )は触針式表面粗度計によって計測される値である。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

本発明の熱遮蔽セラミックコーティング部品を製造するには、金属基材1の表面に、MCrAlY（MはCo又はNi）合金からなる下地溶射皮膜2と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主体とする熱遮蔽セラミック溶射皮膜3とを、順次プラズマ溶射によって形成したのち、後処理として該熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の表面にレーザビームを適度なパワー密度及びエネルギー密度で照射する。すなわち、このレーザビームの照射により、該熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の表層部が加熱されて溶融し、溶融粒子間の結合力によって組織が密化するが、レーザビームの照射スポットから外れて急速に冷却固化するの固化収縮に伴い、該セラミック溶射皮膜3に表面から厚み方向へ向かう多数の縦割れ5が表面から見て網目状に形成されることになる。

#### 【0080】

しかして、照射するレーザビームは、既述のように縦割れ5の平均深さを当該層厚の30～80%の深さ範囲に設定する上で、高パワー密度で且つ低エネルギー密度とするのがよいが、該レーザ後処理に伴う溶射皮膜の剥離や表面性の悪化を防止する必要から、パワー密度 $40 \sim 200 \text{ W/mm}^2$ 、エネルギー密度 $2 \sim 5 \text{ J/mm}^2$ の範囲で、且つ両密度の積を $180 \text{ W/mm}^2 \cdot \text{J/mm}^2$ 以上となる照射条件が好適である。すなわち、パワー密度が $40 \text{ W/mm}^2$ 未満、ならびにエネルギー密度が $2 \text{ J/mm}^2$ 未満では縦割れ5の生成が不充分となり、またパワー密度が $200 \text{ W/mm}^2$ を越える場合はレーザ入熱が過多になって健全な皮膜の形成が困難となり、エネルギー密度が $5 \text{ J/mm}^2$ を越える場合は溶射皮膜の剥離や表面性の悪化を招くことになる。また、皮膜に所定の縦割れを発生させるためには、ある程度以上のレーザ入熱が必要であるため、パワー密度とエネルギー密度の積を $180 \text{ W/mm}^2 \cdot \text{J/mm}^2$ 以上とすることが望ましい。なお、特に高度な耐熱衝撃性及び優れた耐摩耗性を得るには、上記のパワー密度を $120 \sim 200 \text{ W/mm}^2$ 、エネルギー密度を $3 \sim 5 \text{ J/mm}^2$ の範囲に設定することが推奨される。

#### 【0081】

レーザ後処理は、図2で示すように、金属基材1上にMCrAlY合金の下地溶射皮膜2を介して設けられた熱遮蔽セラミック溶射皮膜3の表面に、レーザビーム6を相対移動させつつ照射すればよい。しかして、このレーザビーム6は、カライドスコア等を変換したトップフラット型として照射することが望ましい。これは、トップフラット型のレーザビーム6によれば、一回の走直で広い領域に均等に照射できるため、皮膜性状を均質化できると共に処理能率が向上することに加え、例えばタービン翼のように被処理表面が曲面状であって直線的な相対移動ではレーザビーム6の出射位置からの距離が変化する場合でも、照射面でのパワー密度は殆ど変わらずなくなり、もって安定した処理条件を確保できることによる。使用するレーザの種類は特に制約されないが、取扱い性や制御の容易さから連続発振のYAGレーザが好適である。

#### 【0082】

なお、溶射形成後の熱遮蔽セラミック溶射皮膜3にはそのまま上記のレーザ後処理を施せるが、溶射皮膜2、3と基材1との密着性を向上させる目的で必要とあらば、該セラミック溶射皮膜3に真空加熱熱処理を行った上でレーザ後処理を施してもよい。ただし、この真空加熱熱処理を経た場合は皮膜表面が黒色化し、次のレーザ後処理における熱吸収が大きくなることから、該レーザ後処理での皮膜剥離を防止するためにレーザビーム6のエネルギー密度を比較的に小さく設定するのがよく、好適には $3 \text{ J/mm}^2$ 以下とすることが推奨される。

#### 【0083】

本発明の熱遮蔽セラミックコーティング部品は、高温域で使用される機器の大きな熱衝撃が加わる部位に用いられるものであり、その用途及び部品種には特に制約はないが、とりわけ発電用ガスタービンにおけるガス接触部位、例えばタービンの動翼や静翼、ケーシング内周部等に用いる部品として好適である。

#### 【実施例】

#### 【0084】

〔下地溶射皮膜及び熱遮蔽セラミック溶射皮膜の形成〕

縦横25mm、厚さ5mmのインコネル合金板の複数枚を金属基材として用い、これらのプラスト処理（#24番アルミナ粉）した表面にそれぞれ、減圧プラズマ溶射によってCoNiCrAlY合金からなる下地溶射皮膜を形成し、この下地溶射皮膜上に大気中プラズマ溶射によって $ZrO_2 - Y_2O_3$ からなる熱遮断セラミック溶射皮膜3を形成し、試験片を作製した。使用した溶射粉末とプラズマ溶射条件を次の表1～表3に示す。

【0085】

【表1】

〔CoNiCrAlY溶射粉末…昭和電工社製、粒度10～45 $\mu$ m〕

化 学 組 成 (mass%)						
Co	Ni	Cr	Al	Y	Fe	C
残余	32.1	21.0	8.4	0.61	0.04	0.02

10

【0086】

【表2】

〔 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 溶射粉末…昭和電工社製、粒度10～45 $\mu$ m〕

化 学 組 成 (mass%)				
$ZrO_2$	$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
91.62	7.88	0.02	0.07	0.08

20

【0087】

【表3】

〔プラズマ溶射条件〕

	下地溶射皮膜	セラミック溶射皮膜
電流：A	600	600
電圧：V	45	47
メインガス(Ar):l/min	25.0	25.0
アシストガス :l/min	$H_2$ … 3.0	$N_2$ … 4.0
溶射雰囲気	Ar … 100 Torr	大 気
溶射距離：mm	150	100
粉末供給ガス：l/min	3.0	5.0
粉末供給量：rpm	1.0	2.0
皮 膜 厚： $\mu$ m	約100	約300

30

40

【0088】

〔レーザ後加工〕

前記の下地溶射皮膜及び熱遮断セラミック溶射皮膜を形成した各試験片について、その

50

セラミック溶射皮膜の表面にYAGレーザ照射装置によって種々の条件でレーザ後処理を施した。そして、処理後の各金属基材における溶射皮膜部の断面組織を顕微鏡観察し、縦割れの密度及び深さ、該セラミック溶射皮膜における表層部のガラス層の膜厚比を調べると共に、表面状態を評価した。また、これらと同一条件でレーザ後処理を終えた各試験片について、耐熱衝撃性及び耐摩耗性の試験を行った。これらの結果をレーザ後処理条件と共に後記表4に示す。ただし、試験片No. 12、13、16、17については、レーザ後処理によって顕著な表面凹凸及び剥離を生じたことから、縦割れの密度及び深さとガラス層の膜厚比は測定不能であり、この段階で不良と判断して耐熱衝撃性及び耐摩耗性の試験も省略した。表4中、P密度はパワー密度、E密度はエネルギー密度、P密度とE密度の積の単位は $W/mm^2 \cdot J/mm^2$ 、縦割れの密度及び深さとガラス層の膜厚比はいずれも平均値であり、参考例はレーザ後処理を施していない試験片を意味する。 10

#### 【0039】

なお、レーザビームは照射面でのビームスポットが5mm口のトップフラット型で照射ビッチ（レーザ走査ラインの間隔）4mmとし、エネルギー密度は3段階のレーザ出力（3.5KW、2.0KW、1.0KW）と照射速度（10～700mm/sec）とから設定した。また、耐熱衝撃性は、試験片を電気炉内に装填し、炉温度が1303°Kに到達後2分間保持して取り出し、直ちに氷水中に浸漬するのを1サイクルとし、皮膜面積の50%が剥離するまでのサイクル数を調べた。

#### 【0040】

耐摩耗性については、縦50mm、横60mm、厚さ5mmのインコネル合金板を基材として、前述と同様の方法によってプラスト処理、下地溶射、熱遮蔽セラミック溶射を施して作製した試験片に、#24アルミナ粉を噴射速度114m/秒で80g吹き付け、これによる試験片の重量減少を調べた。 20

#### 【0041】

【表 4】

試験片 No.	レーザー処理条件			熱遮蔽セラミック溶射皮膜 (厚さ約300 $\mu$ m)				摩耗量 mg	耐熱衝撃性 (サイクル)
	P密度 W/mm <sup>2</sup>	E密度 J/mm <sup>2</sup>	P×E 密度積	縦割れ密度 本/mm	縦割れ深さ $\mu$ m	ガラス層 膜厚比%	表面状態	表面粗さ Ra	
1	140	1	140	縦割れなし	縦割れなし	0	良好	4.3	3
2	140	2	280	1.79	103	5.5	良好	4.5	7
3	140	3	420	3.12	143	10.5	良好	4.0	18
4	140	4	560	3.15	196	17	良好	4.9	19
5	140	5	700	2.70	217	23	やや不均一	7.2	17
6	140	7	980	1.65	258	30	凹凸、一部剥離	8.3	16
7	80	2	160	0.56	78	0	良好	4.5	3
8	80	3	240	0.78	123	1.0	良好	4.6	5
9	80	4	320	2.30	159	3.0	良好	4.7	8
10	80	5	400	2.68	183	5.5	やや不均一	6.0	9
11	80	7	560	2.52	198	7.0	やや不均一	7.8	14
12	80	10	800	—	—	—	凹凸、剥離顕著	測定不能	—
13	80	13	1040	—	—	—	凹凸、剥離顕著	測定不能	—
14	40	2	80	0.61	88	0	良好	4.2	4
15	40	5	200	1.15	137	2.5	良好	4.6	9
16	40	10	400	—	—	—	凹凸、剥離顕著	測定不能	—
17	40	20	800	—	—	—	凹凸、剥離顕著	測定不能	—
参考例	レーザー処理なし			縦割れなし	縦割れなし	0	良好	4.3	3

【0042】

表4より、熱遮蔽セラミック溶射皮膜に設けた縦割れの密度(平均)が1~5本/mmで、且つ縦割れの深さ(平均)が該セラミック溶射皮膜の30~80%の範囲内である試験片(No. 2~5, 9~11, 15)では7サイクル以上の高い耐熱衝撃性を示し、特

にレーザ後処理におけるパワー密度を $140\text{ W/mm}^2$ 、エネルギー密度を $3\sim 5\text{ J/mm}^2$ とした試験片(NO. 3~5)では17サイクル以上という極めて優れた耐熱衝撃性が得られている。しかし、皮膜の表面粗さ(Ra)が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きい試験片NO. 11では、参考例のレーザ後処理を施していない試験片に比べて耐摩耗性が劣っている。これは、皮膜の表面状態に関係しており、皮膜表面が波状に凹凸化して粗くなると、その凸部に摩耗粉の衝突が集中して局所的な皮膜の損傷を生じると共に、この損傷部分から連鎖的に摩耗が拡大するものと考えられる。

#### 【0043】

一方、縦割れの密度が1本/mm未満であったり、同深さがセラミック溶射皮膜の30%未満である試験片(NO. 1, 14)では、十分な耐熱衝撃性が得られていない。また、レーザ後処理で $5\text{ J/mm}^2$ を超えるエネルギー密度に設定した試験片(NO. 6, 11~13, 16, 17)では、レーザ後処理による溶射皮膜の表面荒れや剥離を生じている。更に、パワー密度とエネルギー密度との積を $180\text{ W/mm}^2 \cdot \text{W/mm}^2$ 以上に設定すれば、縦割れの密度を1本/mm以上、同深さをセラミック溶射皮膜の30%以上にし得ることが判る。

#### 【0044】

図3は、上記実施例でレーザ後処理を施した試験片における耐熱衝撃性試験の測定値と、そのレーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度とから導かれる耐熱衝撃性相関特性図を示す。この図より、パワー密度が一定である場合、概してエネルギー密度が大きいほど耐熱衝撃性は向上するが、パワー密度の大きい領域ではエネルギー密度が小さくとも高い耐熱衝撃性を付与できることが示唆される。しかして、セラミック溶射皮膜の健全性を確保する上でエネルギー密度を比較的小さくする必要があることを踏まえれば、レーザ後処理ではレーザビームのパワー密度が $40\text{ W/mm}^2$ 以上、エネルギー密度が $2\sim 5\text{ J/mm}^2$ で、且つパワー密度とエネルギー密度との積が $180\text{ W/mm}^2 \cdot \text{W/mm}^2$ 以上になるように設定するのがよく、特に高度な耐熱衝撃性を付与するにはパワー密度を $120\text{ W/mm}^2$ 以上、エネルギー密度を $3\sim 5\text{ J/mm}^2$ に設定することが望ましいと言える。

#### 【0045】

図4は上記実施例でレーザ後処理を施した試験片について、レーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度と熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れ密度との関係を示しており、図4中に付記した破線は前記耐熱衝撃性の9サイクル線(図3参照)である。この図より、セラミック溶射皮膜に形成される縦割れはパワー密度が大きいほど増えるが、パワー密度の大きい領域ではエネルギー密度が比較的に低い範囲に縦割れ密度のピークがあり、図4中の耐熱衝撃性9サイクル線と縦割れ密度 $2.2\text{ mm}^{-1}$ 線あるいは $2.6\text{ mm}^{-1}$ 線との近似から示唆されるように、エネルギー密度 $2\sim 5\text{ J/mm}^2$ の範囲では縦割れ密度が大きいほど耐熱衝撃性は向上する傾向を示している。

#### 【0046】

図5は上記実施例でレーザ後処理を施した試験片について、レーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度と熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れ深さとの関係を示しており、図中には前記同様に耐熱衝撃性9サイクル線を破線で付記している。この図より、セラミック溶射皮膜に形成される縦割れの深さは、パワー密度よりもエネルギー密度に大きく影響され、エネルギー密度の増大に伴って顕著に増加するが、耐熱衝撃性9サイクル線との対比で示唆されるように耐熱衝撃性とある程度の相関があり、エネルギー密度 $2\sim 5\text{ J/mm}^2$ の範囲では深くなるほど耐熱衝撃性は向上する傾向を示している。

#### 【0047】

図6は上記実施例でレーザ後処理を施した試験片について、熱遮蔽セラミック溶射皮膜におけるガラス層の厚さと縦割れの深さとの関係を示したものである。この図から明らかに、ガラス層の厚さは形成される縦割れの深さにある程度対応しており、ガラス層の厚さが増すと縦割れの深さも大きくなる傾向を示している。

#### 【0048】

10

20

30

40

50

図7は、表4に示す各試験片（NO. 1～17及び参考例）の皮膜の表面粗さ（Ra）と耐摩耗性との関係を表している。この図から明らかなように、表面粗さ（Ra）7.5 μmを境として、それより表面状態が粗くなるにしたがって摩耗量は激増している。これは、レーザ後処理による皮膜表面のガラス化が進み過ぎると、皮膜表面が凹凸状になって荒れ、摩耗粉の衝突による皮膜の脱落を生じ易くなることを示唆している。これに対し、表面粗さ（Ra）が7.5 μm以下の皮膜は、表面粗さと耐摩耗性との相関は顕著ではないが、総じてレーザ後処理を施していない参考例の皮膜よりも摩耗量が少なくなっている。これは、皮膜表面が適度にガラス化されると、表面が滑らぎになって摩耗粉の衝撃を受けにくくなることに加え、ガラス層が皮膜表面の固定化に寄与し、摩耗粉の衝突による皮膜分離が生じにくくなるものと考えられる。

10

【0049】

図8は、上記実施例でレーザ後処理を施した試験片NO. 8の溶射皮膜部の断面組織を示す電子顕微鏡写真である。この電子顕微鏡写真において、最下部のやや色の薄い部分が基材、その上の色が濃い部分がCONICrAlY合金の下地溶射皮膜、更にその上の大部分を占めているのが $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の熱遮蔽セラミック溶射皮膜である。しかし、該セラミック溶射皮膜の表面から厚さ方向に縦割れが形成されているが、この縦割れは下地溶射皮膜との界面までは達しておらず、また該セラミック溶射皮膜の表層部が密化したガラス層をなしていることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0050】

20

【図1】本発明に係る熱遮蔽セラミックコーティング部品の表層部の断面組織を示し、（A）は熱衝撃性9サイクルの評価が得られた同部品の模式断面図、（B）は同18サイクルの評価が得られた同部品の模式断面図である。

【図2】同熱遮蔽セラミックコーティング部品の製造におけるレーザ後処理を示す要部の模式断面図である。

【図3】本発明の実施例でレーザ後処理を施した試験片における耐熱衝撃性とレーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度との関係を示す相関特性図である。

【図4】同実施例でレーザ後処理を施した試験片におけるレーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度と熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れ密度との関係を示す相関特性図である。

30

【図5】同試験片におけるレーザ後処理のパワー密度及びエネルギー密度と熱遮蔽セラミック溶射皮膜の縦割れ深さとの関係を示す相関特性図である。

【図6】同実施例でレーザ後処理を施した試験片における熱遮蔽セラミック溶射皮膜のガラス層の厚さと縦割れ深さとの関係を示す相関特性図である。

【図7】同試験片とレーザ後処理を施さなかった参考例の試験片の耐摩耗性試験による表面粗さと摩耗量との関係を示す相関特性図である。

【図8】同実施例でレーザ後処理を施した小サイズの試験片の溶射皮膜部の断面組織を示す電子顕微鏡写真図である。

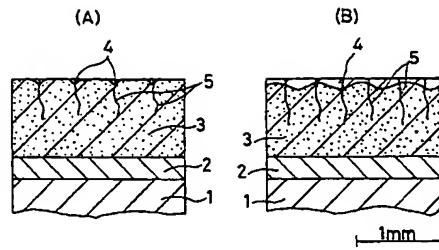
【符号の説明】

【0051】

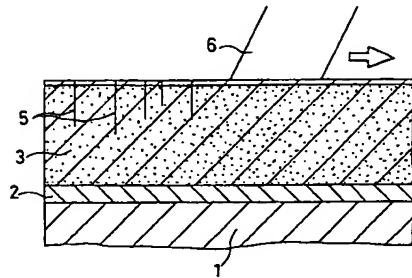
40

- |   |              |
|---|--------------|
| 1 | 金属基材         |
| 2 | 下地溶射皮膜       |
| 3 | 熱遮蔽セラミック溶射皮膜 |
| 4 | ガラス層         |
| 5 | 縦割れ          |
| 6 | レーザビーム       |

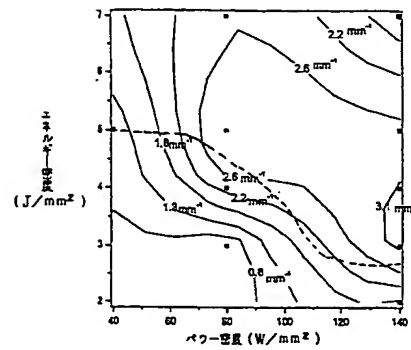
【図 1】



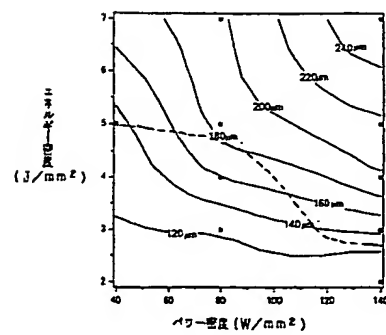
【図 2】



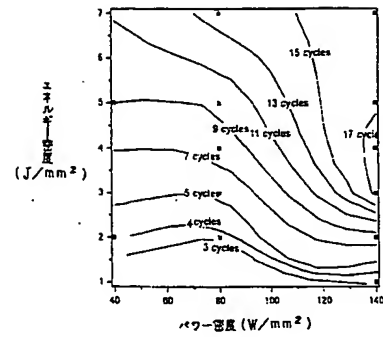
【図 4】



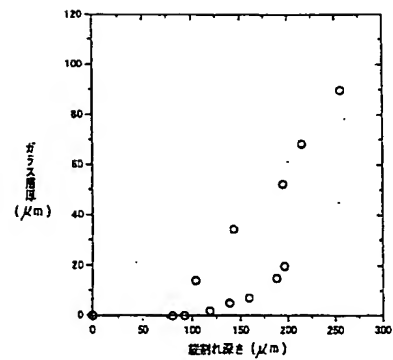
【図 5】



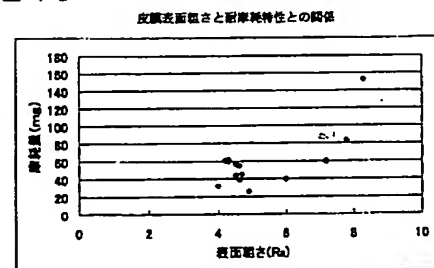
【図 3】



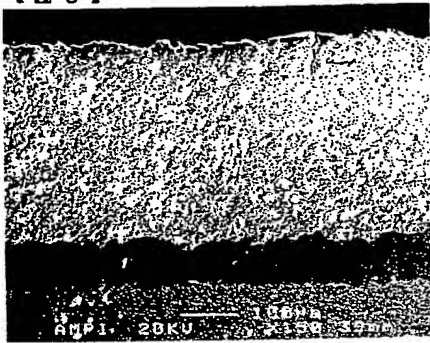
【図 6】



【図 7】



【 8 】



Best Available Copy

## フロントページの続き

- (72)発明者 大塚 弘雅  
大阪府大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電力株式会社内
- (72)発明者 高橋 孝二  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂製作所内
- (72)発明者 大原 稔  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂製作所内
- (72)発明者 栗庭 雅彦  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
- (72)発明者 鳥越 泰治  
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
- (72)発明者 大森 明  
兵庫県尼崎市道意町七丁目1番8号 財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所内
- (72)発明者 白沢 秀則  
兵庫県尼崎市道意町七丁目1番8号 財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所内
- (72)発明者 周 展  
兵庫県尼崎市道意町七丁目1番8号 財団法人近畿高エネルギー加工技術研究所内
- Fターム(参考) 3G002 EA04 EA05 EA06 EA08  
4K031 AA02 AA08 AB03 AB08 CB21 CB22 CB26 CB27 CB42 DA04  
EA07 EA10 FA01 FA13